日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2003年 1月23日

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-015283

[ST.10/C]:

[JP2003-015283]

出 願 人
Applicant(s):

株式会社デンソー

株式会社豊田中央研究所



2003年 5月20日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



特2003-015283

【書類名】 特許願

【整理番号】 NZ-79310

【提出日】 平成15年 1月23日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 35/495

【発明の名称】 圧電磁器組成物及びその製造方法,並びに圧電素子及び

誘電素子

【請求項の数】 28

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 野々山 龍彦

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 長屋 年厚

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株

式会社豊田中央研究所内

【氏名】 斎藤 康善

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株

式会社豊田中央研究所内

【氏名】 鷹取 一雅

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株

式会社豊田中央研究所内

【氏名】 高尾 尚史

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株

式会社豊田中央研究所内

【氏名】

本間 隆彦

【特許出願人】

【識別番号】

000004260

【氏名又は名称】

株式会社デンソー

【特許出願人】

【識別番号】

000003609

【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

【代理人】

【識別番号】

100079142

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 祥泰

【選任した代理人】

【識別番号】 100110700

、【弁理士】

【氏名又は名称】 岩倉 民芳

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009276

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 0105519

【包括委任状番号】 0008748

【プルーフの要否】

要~

【書類名】

明細書

【発明の名称】 圧電磁器組成物及びその製造方法,並びに圧電素子及び誘電素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $\{L_{1x}(K_{1-y}N_{3y})_{1-x}\}$ $\{N_{1-z-w}T_{3z}S_{bw}\}$ $\{N_{1-z-w}T_{3z}S_{bw}\}$

該圧電磁器組成物は、Ni, Fe, Mn, Cu, Znから選ばれるいずれか1種以上の金属元素を添加元素として含有してなり、

上記添加元素の含有量の合計は、上記一般式で表される化合物1molに対して、0.001mol~0.08molであることを特徴とする圧電磁器組成物

【請求項2】 請求項1において、上記圧電磁器組成物の圧電 d 31定数は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の圧電 d 31定数よりも大きいことを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項3】 請求項1又は2において,上記圧電磁器組成物の電気機械結合係数Kpは,上記一般式で表され,上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の電気機械結合係数Kpよりも大きいことを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項4】 請求項1~3のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物の圧電g₃₁定数は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の圧電g₃₁定数よりも大きいことを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項5】 請求項1~4のいずれか一項において,上記圧電磁器組成物の機械的品質係数Qmは,上記一般式で表され,上記添加元素を含有していない 圧電磁器組成物の機械的品質係数Qmよりも大きいことを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項6】 請求項1~5のいずれか一項において,上記圧電磁器組成物の比誘電率は,上記一般式で表され,上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の比誘電率よりも大きいことを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項7】 請求項1~6のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物の誘電損失は、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の誘電損失よりも小さいことを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項8】 請求項1~7のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物のキュリー温度Tcは、上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物のキュリー温度Tcよりも大きいことを特徴とする圧電磁器組成物

【請求項9】 請求項1~8のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物は、圧電d₃₁定数が30pm/V以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項10】 請求項1~9のいずれか一項において,上記圧電磁器組成物は,電気機械結合係数Kpが0.30以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項11】 請求項 $1\sim10$ のいずれか一項において,上記圧電磁器組成物は,圧電 g_{31} 定数が 7×10^{-3} Vm/N以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項12】 請求項1~11のいずれか一項において,上記圧電磁器組成物は,機械的品質係数Qmが50以上であることを特徴とする圧電磁器組成物

【請求項13】 請求項1~12のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物は、比誘電率が400以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項14】 請求項1~13のいずれか1項において,上記圧電磁器組成物は,誘電損失が0.09以下であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項15】 請求項 $1\sim14$ のいずれか1項において,上記圧電磁器組成物は,キュリー温度Tcが200C以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項16】 請求項 $1\sim8$ のいずれか一項において,上記圧電磁器組成物は,圧電 d_{31} 定数が30 p m/V以上で,かつキュリー温度T c が200 C 以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項17】 請求項1~8のいずれか一項において,上記圧電磁器組成

物は、圧電 \mathbf{g}_{31} 定数が $\mathbf{7} \times \mathbf{10}^{-3} \mathbf{V} \, \mathbf{m} / \mathbf{N}$ で、かつキュリー温度 $\mathbf{T} \, \mathbf{c}$ が $\mathbf{200} \, \mathbf{C}$ 以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項18】 請求項1~8のいずれか一項において,上記圧電磁器組成物は,電気機械結合係数Kpが0.3以上で,かつキュリー温度Tcが200℃以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項19】 請求項1~8のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物は、機械的品質係数Qmが50以上で、かつキュリー温度Tcが200℃以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項20】 請求項1~8のいずれか一項において、上記圧電磁器組成物は、誘電損失が0.09以下で、かつキュリー温度Tcが200℃以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項21】 請求項1~8のいずれか一項において,上記圧電磁器組成物は,圧電 d_{31} 定数が30pm/V以上で,かつ電気機械結合係数Kpが0.3以上で,かつキュリー温度Tcが200C以上であることを特徴とする圧電磁器組成物。

【請求項22】 一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}$ $(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)$ O_3 で表され,かつx, y, z, wがそれぞれ $0 \le x \le 0$. 2, $0 \le y \le 1$, $0 < z \le 0$. 4, $0 < w \le 0$. 2 の組成範囲にある化合物と,Ni, Fe, Mn, Cu, Znから選ばれるいずれか一種以上の金属元素を含む添加物とを混合し,焼成することを特徴とする圧電磁器組成物の製造方法。

【請求項23】 Liを含有する化合物と、Naを含有する化合物と、Kを含有する化合物と、Nbを含有する化合物と、Taを含有する化合物と、Sbを含有する化合物とを、焼成後に一般式 $\{L_{1x}(K_{1-y}N_{3y})_{1-x}\}$ $\{N_{1-z-w}T_{3z}S_{bw}\}$ $\{N_{3}T_{3z}S_{bw}\}$ $\{N_{$

【請求項24】 請求項23において,上記Liを含有する化合物はLi₂CO₃,上記Naを含有する化合物はNa₂CO₃,上記Kを含有する化合物はK₂CO₃,上記Nbを含有する化合物はNb₂O₅,上記Taを含有する化合物はTa₂O₅,上記Sbを含有する化合物はSb₂O₅又はSb₂O₃,上記添加物は,NiO,Fe₂O₃,Mn₂O₅,Cu₂O,及びZnOから選ばれるいずれか1種以上であることを特徴とする圧電磁器組成物の製造方法。

【請求項25】 請求項1~21のいずれか一項に記載の圧電磁器組成物よりなる圧電体を有することを特徴とする圧電素子。

【請求項26】 請求項22~24のいずれか一項に記載の製造方法により 製造された圧電磁器組成物よりなる圧電体を有することを特徴とする圧電素子。

【請求項27】 請求項1~21のいずれか一項に記載の圧電磁器組成物よりなる誘電体を有することを特徴とする誘電素子。

【請求項28】 請求項22~24のいずれか一項に記載の製造方法により製造された圧電磁器組成物よりなる誘電体を有することを特徴とする誘電素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【技術分野】

本発明は、組成物中に鉛を含有しない圧電磁器組成物及びその製造方法、並び に該圧電磁器組成物を材料とする圧電素子及び誘電素子に関する。

[0002]

【従来技術】

従来より、圧電磁器組成物としては、鉛を含んだPZT(PbTi〇3-Pb Zr〇3)成分系磁器が用いられてきた。上記PZTは、大きな圧電性を示し、 かつ高い機械的品質係数を有しており、センサ、アクチュエータ、フィルター等 の各用途に要求される様々な特性の材料を容易に作製できるからである。

また、上記PZTは高い比誘電率を有するためコンデンサ等としても利用することができる。

[0003]

ところが、上記PZTからなる圧電磁器組成物は、優れた特性を有する一方で

,その構成元素に鉛を含んでいるため,PZTを含んだ製品の産業廃棄物から有害な鉛が溶出し,環境汚染を引き起こすおそれがあった。そして,近年の環境問題に対する意識の高まりは,PZTのように環境汚染の原因となりうる製品の製造を困難にしてきた。そのため,組成物中に鉛を含有しない圧電磁器組成物の開発が求められ,一般式($K_{1-x}Na_x$) NbO_3 (但し,0<x<1)で表される圧電磁器組成物(非特許文献 1 参照)が注目されてきた。

[0004]

【非特許文献1】

"Journal of the American Ceramic S ociety", 米国, 1962, Vol. 45, No. 5, p. 209

[0005]

【解決しようとする課題】

しかしながら,上記一般式(K_{1-x} Na $_x$)NbO $_3$ (但し,O<x<1)で表される圧電磁器組成物は,圧電 d_{31} 定数,電気機械結合係数Kp,圧電 g_{31} 定数,機械的品質係数Qm等の圧電特性,比誘電率 $\varepsilon_{33T}/\varepsilon_0$ 及び誘電損失 t an δ 等の誘電特性が低いという問題があった。そのため,例えば高い圧電 d_{31} 定数,電気機械結合係数Kpを必要とする圧電アクチュエータ,圧電フィルター,圧電振動子,圧電トランス,圧電超音波モータ,圧電ジャイロセンサ,ノックセンサ,ヨーレートセンサ,エアバッグセンサ,バックソナー,コーナーソナー,圧電ブザー,圧電スピーカー,圧電着火器等の圧電素子やコンデンサ等の誘電素子への適用が困難であった。

[0006]

このような問題を解決するために、上記一般式(K_{1-x} N a_x) N b O $_3$ で表される圧電磁器組成物の他にも様々な組成の、鉛を含有しない圧電磁器組成物が開発されているが、実用に耐えうるものはほとんどない。また、一般に圧電 d_{31} 定数と機械的品質係数Qmとは相反関係にあるため、圧電 d_{31} 定数と機械的品質係数Qmの両方が優れた圧電磁器組成物を得ることは、特に困難であった。

[0007]

本発明は、かかる従来の問題点に鑑みてなされたもので、鉛を含まず、高い圧

電特性及び誘電特性を有し、特に圧電 d 31定数と機械的品質係数Qmとの双方が優れた圧電磁器組成物及びその製造方法、並びに該圧電磁器組成物を利用した圧電素子及び誘電素子を提供しようとするものである。

[0008]

【課題の解決手段】

第1の発明は、一般式 $\{L_{i_x}(K_{1-y}N_{a_y})_{1-x}\}$ $(N_{b_{1-z-w}}T_{a_z}S_{b_w})$ O_3 で表され、かつx、y, z, wがそれぞれ $0 \le x \le 0$. 2, $0 \le y \le 1$, $0 < z \le 0$. 4, $0 < w \le 0$. 2 の組成範囲にある化合物を主成分とする圧電磁器組成物であって、

該圧電磁器組成物は、Ni, Fe, Mn, Cu, Znから選ばれるいずれか1種以上の金属元素を添加元素として含有してなり、

上記添加元素の含有量の合計は、上記一般式で表される化合物1molに対して、0.001mol~0.08molであることを特徴とする圧電磁器組成物にある(請求項1)。

[0009]

次に、本発明の作用効果につき説明する。

本発明の圧電磁器組成物は、その組成中に鉛を含有していない。

そのため、上記圧電磁器組成物は、その廃棄物等から有害な鉛が自然界に流出 することがなく、安全である。

[0010]

また、上記圧電磁器組成物は、上記一般式で表される化合物を含有してなり、かつ上記一般式におけるx,y,z,wがそれぞれ上記の範囲にある。

そのため,上記圧電磁器組成物は,圧電 d_{31} 定数,電気機械結合係数 K p ,圧電 g_{31} 定数等の圧電特性,比誘電率 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$,誘電損失 t a n δ 等の誘電特性,またキュリー温度 T c に優れている。

なお,上記添加元素を含有しておらず,上記一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}$ $\{Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w\}O_3$ で表される組成を,以下適宜,「基本組成」という。

[0011]

さらに、上記圧電磁器組成物は、上記一般式で表される基本組成の化合物に加えて、Ni、Fe、Mn、Cu、Znから選ばれるいずれか1種以上の金属元素を添加元素として、合計で上記含有量の範囲で含有している。そのため、本発明の圧電磁器組成物においては、上記一般式で表され、かつ添加元素を含有しない圧電磁器組成物と同等の高い圧電 d 31定数を維持しつつ、さらに機械的品質係数Qmを向上させることができる。即ち、圧電 d 31定数及び機械的品質係数Qmの両特性に優れた圧電磁器組成物を実現できる。

[0012]

このように、上記圧電磁器組成物は、鉛を含有していないため環境に対して安全であり、また優れた圧電特性を有するため、高性能な圧電素子として利用することができる。特に、上記圧電磁器組成物は、上記のように高い機械的品質係数Qmを有するため、上記圧電磁器組成物を用いた圧電素子は、電界内で駆動させたときの発熱が抑えられ、優れたものとなる。

[0013]

また、上記圧電磁器組成物は、上記圧電特性に加えて比誘電率及び誘電損失等の誘電特性にも優れている。そのため、本発明の圧電磁器組成物は、高性能な誘電素子としても利用することができる。即ち、上記第1の発明における圧電磁器組成物は、圧電特性を有する圧電磁器組成物に限らず、誘電特性を有する誘電磁器組成物をも含む概念である。

[0014]

第2の発明は、一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}$ $(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)$ O_3 で表され、かつx、y, z, wがそれぞれ $0 \le x \le 0$. 2, $0 \le y \le 1$, $0 < z \le 0$. 4, $0 < w \le 0$. 2 の組成範囲にある化合物と、Ni, Fe, Mn, Cu, Znから選ばれるいずれか一種以上の金属元素を含む添加物とを混合し、焼成することを特徴とする圧電磁器組成物の製造方法にある(請求項22)。

[0015] ·

上記一般式で表される化合物と上記添加物とを混合して得られる混合物は,常 圧下にて焼結することができる。そのため,簡単かつ低コストにて焼成を行うこ とができる。そして,上記焼成後に得られる圧電磁器組成物は,鉛を含有せず, 圧電 d 31定数及び電気機械結合係数 K p , 機械的品質係数 Q m等の圧電特性, また誘電損失及び比誘電率等の誘電特性に優れたものとなる。そのため, 高性能な圧電素子又は誘電素子等の材料として利用することができる。

[0016]

また、上記焼成後に得られる上記圧電磁器組成物においては、上記添加物が添加された結果、上記一般式で表される化合物のLi, K, Na, Nb, Ta, Sbのいずれか1種以上の少なくとも一部を、Ni, Fe, Mn, Cu, Znから選ばれるいずれか一種以上の金属元素が置換して含有されたり、上記金属元素又はこれを含む酸化物乃至はペロブスカイト構造化合物等化合物として、上記圧電磁器組成物中の粒内乃至は粒界に含有されたりする。なお、本明細書における「添加物を含有する」は、すべて上記の意味である。

[0017]

第3の発明は、Liを含有する化合物と、Naを含有する化合物と、Kを含有する化合物と、Nbを含有する化合物と、Taを含有する化合物と、Sbを含有する化合物とを、焼成後に一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}$ $\{Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w\}$ O_3 で表され、かつx、y、z、wがそれぞれ $0\le x\le 0$.2、 $0\le y\le 1$ 、 $0< z\le 0$.4、 $0< w\le 0$.2の組成範囲にある化合物となるような化学量論比にて、又は下記の添加物に含有される金属元素による置換を考慮した化学量論比にて混合し、さらにNi、Fe、Mn、Cu、Znから選ばれるいずれか1種以上の金属元素を含む添加物を混合し、焼成することを特徴とする圧電磁器組成物の製造方法にある(請求項23)。

[0018]

上記第3の発明においては、上記のごとく、Liを含有する化合物と、Naを含有する化合物と、Kを含有する化合物と、Nbを含有する化合物と、Taを含有する化合物と、Sbを含有する化合物と、さらにNi、Fe、Mn、Cu、Znから選ばれるいずれか1種以上の金属元素を含む添加物とを、上記化学量論比にて混合し、焼成する。

これにより、上記第1の発明の圧電磁器組成物を容易に得ることができる。

[0019]

また、上記焼成後に得られる上記圧電磁器組成物においては、上記添加物が添加された結果、上記第2の発明と同様に、上記一般式で表される化合物のLi, K, Na, Nb, Ta, Sbのいずれか1種以上の少なくとも一部を、上記Ni, Fe, Mn, Cu, Znから選ばれるいずれか1種以上の金属元素が置換して含有されたり、上記金属元素又はこれを含む酸化物乃至はペロブスカイト構造化合物等の化合物として、上記圧電磁器組成物中の粒内乃至は粒界に含有されたりする。

[0020]

このとき、Liを含有する化合物と、Naを含有する化合物と、Kを含有する化合物と、Nbを含有する化合物と、Taを含有する化合物と、Sbを含有する化合物と、L記添加物とを、該添加物に含有される金属元素による置換を考慮した化学量論比にて混合した場合には、上記一般式で表される化合物中のLi、Na、K、Nb、Ta、及びSbのいずれか1種以上の少なくとも一部を、上記添加物が含有する金属元素に積極的に置換させることができる。

[0021]

上記の「添加物に含有される金属元素による置換を考慮した化学量論比にて混合」は、例えば上記一般式で表される化合物のLiに、上記添加物の金属元素を置換させる場合には、Liを含む化合物の量を減らし、その減らした分だけ上記添加物を添加して混合すると共に、全体としては、焼成後に一般式(Li $_{\mathbf{x}}$ ($\mathbf{K}_{\mathbf{1}}$ $_{-\mathbf{y}}$ N $_{\mathbf{y}}$) $_{\mathbf{1}-\mathbf{x}}$ (N $_{\mathbf{1}-\mathbf{2}-\mathbf{w}}$ T $_{\mathbf{2}}$ S $_{\mathbf{w}}$)O $_{\mathbf{3}}$ で表される化合物が合成されるような化学量論比にて混合すること等により、実現することができる。上記一般式中の、K、N $_{\mathbf{k}}$ N $_{\mathbf{k}}$ N $_{\mathbf{k}}$ N $_{\mathbf{k}}$ N $_{\mathbf{k}}$ N $_{\mathbf{k}}$ S $_{\mathbf{k}}$ という他の原子に置換させる場合にもこれらを含む化合物の量を減らし、その分だけ置換させたい金属元素を含む添加物を添加すること等により実現することができる。

[0022]

一方,焼成後に上記一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}$ $(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)$ O_3 で表される化合物となるような化学量論比にて,Li を含有する化合物と,Na を含有する化合物と,K を含有する化合物と,Nb を含有する化合物と,Ta を含有する化合物と,Sb を含有する化合物とを混合し,ここに上記添加物

をさらに混合することにより、上記金属元素又はこれを含む酸化物乃至はペロブスカイト構造化合物等の化合物として上記添加物を含有する圧電磁器組成物を積極的に作製することができる。

[0023]

また、上記第3の発明において、上記焼成は、常圧下にて行うことができる。 そして、上記焼成後に得られる圧電磁器組成物は、鉛を含有せず、圧電特性や誘 電特性に優れたものとなる。そのため、高性能な圧電素子及び誘電素子等の材料 として用いることができる。

[0024]

第4の発明は,第1の圧電磁器組成物よりなる圧電体を有することを特徴とする圧電素子にある(請求項25)。

[0025]

上記第4の発明の圧電素子は、上記第1の発明(請求項1)の圧電磁器組成物 よりなる圧電体を有している。そのため、上記圧電素子は、鉛を含有せず、環境 に対して安全である。

また、上記圧電素子は、上記圧電磁器組成物が有する、圧電 d₃₁定数及び機械的品質係数Qm等の圧電特性が優れるという性質をそのまま利用することができる。そのため、上記圧電素子は、感度の高い圧電センサ素子、高い電気機械エネルギー変換効率を有する圧電振動子及びアクチュエータ素子等として利用することができる。

[0026]

第5の発明は、上記第2又は第3の発明の製造方法により製造された圧電磁器 組成物よりなる圧電体を有することを特徴とする圧電素子にある(請求項26)

[0027]

上記第5の発明の圧電素子は、上記した製造方法により得られる圧電磁器組成物よりなる圧電体を有している。そのため、上記圧電素子は、上記圧電磁器組成物の優れた特性をそのまま生かして、感度の高い圧電センサ素子、高い電気機械エネルギー変換効率を有する圧電振動子及びアクチュエータ素子等として利用す

ることができる。

[0028]

第6の発明は、上記第1の発明の圧電磁器組成物よりなる誘電体を有すること を特徴とする誘電素子にある(請求項27)。

[0029]

上記第6の発明の誘電素子は、上記第1の発明(請求項1)の圧電磁器組成物よりなる誘電体を有している。そのため、上記誘電素子は、鉛を含有せず、環境に対して安全である。また、上記誘電素子は、上記圧電磁器組成物が有する、誘電損失及び比誘電率等に優れるという性質をそのまま利用することができる。そのため、静電容量の大きいコンデンサ等として利用することができる。

[0030]

第7の発明は、上記第2又は第3の発明の製造方法により製造された圧電磁器 組成物よりなる誘電体を有することを特徴とする誘電素子にある(請求項28)

[0031]

上記第7の発明の誘電素子は、上記した製造方法により得られる圧電磁器組成物よりなる誘電体を有している。そのため、上記誘電素子は、上記圧電磁器組成物の優れた特性をそのまま生かして、静電容量の大きいコンデンサ等として利用することができる。

[0032]

【発明の実施の形態】

上記第1の発明~第3の発明において,上記一般式 $\{L_{i_x}(K_{1-y}N_{a_y})_{1-x}\}$ $\{N_{i_1-z-w}T_{a_z}S_{b_w}\}$ $\{0, 0\}$ で表される化合物は, $\{0, 0\}$ $\{0, 0\}$

ここで、x>0. 2、z>0. 4、w>0. 2、z=0、又はw=0の場合には,圧電 d_{31} 定数などの圧電特性及び誘電特性が低下し,所望の特性の圧電磁器組成物を得ることができないおそれがある。

[0033]

また、上記一般式 {Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}} (Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w) O₃に

おけるxの範囲は、0 < x ≤ 0.2であることが好ましい。

この場合には、Liが必須成分となるので、上記圧電磁器組成物は、その作製時の焼成を一層容易に行うことができると共に、圧電特性をより向上させ、キュリー温度Tcを一層高くすることができる。これはLiを上記の範囲内において必須成分とすることにより、焼成温度が低下すると共に、Liが焼成助剤の役割を果たし、空孔の少ない焼成を可能とするからである。

[0034]

また,上記一般式 {Li $_x$ (K $_{1-y}$ Na $_y$) $_{1-x}$) (Nb $_{1-z-w}$ Ta $_z$ Sb $_w$) O $_3$ における $_x$ の値は, $_x=0$ とすることができる。

この場合には、上記一般式は(K_{1-y} N a_y)(N b_{1-z-w} T a_z S b_w)O $_3$ で表される。そしてこの場合には、上記圧電磁器組成物を作製する際に、その原料中に例えばL i C O_3 のように、最も軽量なL i を含有してなる化合物を含まないので、原料を混合し上記圧電磁器組成物を作製するときに原料粉の偏析による特性のばらつきを小さくすることができる。また、この場合には、高い比誘電率と比較的大きな圧電 g 定数を実現できる。

[0035]

また、上記第1の発明において、上記圧電磁器組成物は、Ni, Fe, Mn, Cu, Znから選ばれるいずれか1種以上の金属元素を添加元素として含有してなり、上記添加元素の含有量の合計は、上記一般式で表される化合物1mo1に対して、0.001mo1~0.08mo1である。

[0036]

上記含有量の合計が、0.001mo1未満の場合、又は0.08mo1を超える場合には、上記圧電磁器組成物の圧電 d₃₁定数、機械的品質係数Qm等が低下し、所望の圧電特性を有する圧電磁器組成物を得ることができないおそれがある。

なお、上記添加元素の含有量は、Ni, Fe, Mn, Cu, Znの各金属元素のモル数である。

[0037]

また,上記添加元素は,上記一般式 { L i_x (K_{1-y} N a_y) $_{1-x}$) (N b_{1-z-w}

 Ta_zSb_w) O_3 で表される化合物のLi, K, Na, Nb, Ta, Sbの少なくとも一部を、上記Ni, Fe, Mn, Cu, Znから選ばれるいずれか1種以上の金属元素に置換して配置する形態や、上記金属元素又はこれを含む酸化物乃至はペロブスカイト構造化合物等の化合物の状態で上記圧電磁器組成物の粒内乃至は粒界中に存在する形態をとることができる。

[0038]

特に、Cu、Ni、Fe、Zn等の+1又は+2価となりうる金属元素については、上記一般式で表される化合物のLi、K、Naの少なくとも一部を置換して配置することができる。一方、Fe、Mn等の+3~+6価となりうる金属元素については、上記一般式で表される化合物のNa、Ta、Sbの少なくとも一部を置換して配置することができる。そして、このような置換固溶の形態をとることにより、圧電d31定数等の特性を更に一層向上させることができる。

[0039]

次に、上記圧電磁器組成物の圧電 d 31定数は、上記一般式で表され、上記添加 元素を含有していない圧電磁器組成物の圧電 d 31定数よりも大きいことが好まし い(請求項 2)。

[0040]

上述の「上記一般式で表され,上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の圧電 d 31定数よりも大きい」とは,上記添加元素を含有する圧電磁器組成物の圧電 d 31定数が,この圧電磁器組成物の基本組成を有し上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物(以下適宜基本圧電磁器組成物という)に比べて,大きいことを意味するものであり,後述する電気機械結合係数 K p,圧電 g 31定数,機械的品質係数 Q m,比誘電率,誘電損失,及びキュリー温度 T c についても同様である。

[0041]

また,上記圧電磁器組成物の電気機械結合係数Kpは,上記一般式で表され, 上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の電気機械結合係数Kpよりも大 きいことが好ましい(請求項3)。

[0042]

また、上記圧電磁器組成物の圧電 g₃₁定数は、上記一般式で表され、上記添加 元素を含有していない圧電磁器組成物の圧電 g₃₁定数よりも大きいことが好まし い(請求項 4)。

[0043]

さらに、上記圧電磁器組成物の機械的品質係数Qmは、上記一般式で表され、 上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物の機械的品質係数Qmよりも大き いことが好ましい(請求項5)。

[0044]

上記圧電磁器組成物の圧電 d 31定数,電気機械結合係数 K p, 圧電 g 31定数,機械的品質係数 Q m が, 上記一般式で表され, 上記添加元素を含有していない基本圧電磁器組成物のものよりも大きい場合には, 上記添加元素の効果を充分に得ることができ, 圧電アクチュエータ, 圧電フィルター, 圧電振動子, 圧電トランス, 圧電超音波モータ, 圧電ジャイロセンサ, ノックセンサ, ヨーレートセンサ, エアバッグセンサ, バックソナー, コーナーソナー, 圧電ブザー, 圧電スピーカー, 圧電着火器等の圧電素子への適用がより容易になる。

[0045]

次に、上記圧電磁器組成物の比誘電率は、上記一般式で表され、上記添加元素 を含有していない圧電磁器組成物の比誘電率よりも大きいことが好ましい(請求 項6)。

上記一般式で表され,上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物(基本圧電磁器組成物)の比誘電率よりも大きい場合には,上記添加元素の効果を充分に得ることができ,コンデンサ等の誘電素子への適用がより容易になる。

[0046]

次に、上記圧電磁器組成物の誘電損失は、上記一般式で表され、上記添加元素 を含有していない圧電磁器組成物の誘電損失よりも小さいことが好ましい(請求 項7)。

上記一般式で表され,上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物(基本圧電磁器組成物)の誘電損失よりも小さい場合には,上記添加元素の効果を充分に得ることができ,コンデンサ等の誘電素子への適用がより容易になる。

[0047]

次に、上記圧電磁器組成物のキュリー温度Tcは、上記一般式で表され、上記 添加元素を含有していない圧電磁器組成物のキュリー温度Tcよりも大きいこと が好ましい(請求項8)。

上記一般式で表され、上記添加元素を含有していない圧電磁器組成物(基本圧電磁器組成物)のキュリー温度よりも高い場合には、上記添加元素の効果を充分に得ることができ、例えば自動車のエンジン付近等のように100℃を超える高温度の環境下における利用がより容易になる。

[0048]

次に、上記圧電磁器組成物は、圧電 d_{31} 定数が30pm/V以上であることあることが好ましい(請求項9)。

この場合には、30pm/V以上という高い圧電 d₃₁定数を生かして、上記圧電磁器組成物を、圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナーソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等として利用することができる。

上記圧電 d₃₁定数が30 p m/V未満の場合には、実用に充分耐えうる特性の 圧電素子として利用できないおそれがある。

[0049]

また、より感度に優れた圧電センサ特性又はより大きな圧電アクチュエータ特性を得るために、上記圧電 d_{31} 定数は40 pm/V以上であることがより好ましい。更に好ましくは80 pm/V以上がよい。さらに一層好ましくは,100 pm/V以上がよい。

[0050]

次に、上記圧電磁器組成物は、電気機械結合係数 K p が 0.3 0 以上であることが好ましい(請求項 10)。

この場合には、0.30以上という高い電気機械結合係数Kpを生かして、上 記圧電磁器組成物を機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率に優れた圧電ア クチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ , 圧電ジャイロセンサ, ノックセンサ, ヨーレートセンサ, エアバッグセンサ, バックソナー, コーナーソナー, 圧電ブザー, 圧電スピーカー, 圧電着火器等と して利用することができる。

[0051]

上記電気機械結合係数 K p が 0. 3 未満の場合には,上記圧電磁器組成物を,上記機械エネルギーと電気エネルギーの優れた変換効率を必要とする圧電素子に利用することができなくなるおそれがある。また,機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率がより一層優れたものを得るためには,上記電気機械結合係数 K p は 0. 3 4 以上であることがより好ましい。さらに好ましくは 0. 4 以上がよい。さらに一層好ましくは, 0. 4 5 以上がよい。

[0052]

次に,上記圧電磁器組成物は,圧電 \mathbf{g}_{31} 定数が $7 \times 10^{-3} \mathrm{V}\,\mathrm{m}/\mathrm{N}$ 以上であることが好ましい(請求項 11)。

この場合には、上記 7 × 1 0⁻³ V m/N以上という高い圧電 g₃₁定数を活かして、上記圧電磁器組成物を昇圧比の優れた圧電トランス、超音波モータ素子、センサ素子等として利用することができる。

[0053]

上記圧電 g_{31} 定数が 7×10^{-3} V m / N 未満の場合には、上記圧電磁器組成物を優れた昇圧比を必要とする圧電素子に利用することができないおそれがある。

また、さらに昇圧比の優れたものを得るために、上記圧電 g_{31} 定数は、 8×1 0 $^{-3}$ V m / N 以上であることがより好ましい。

[0054]

次に、上記圧電磁器組成物は、機械的品質係数Qmが50以上であることが好ましい(請求項12)。

この場合には、50以上という高い機械的品質係数Qmを生かして、上記圧電磁器組成物を、発熱が少なく電気エネルギーと機械的エネルギーの変換効率に優れた圧電素子、例えば圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナーソナー、圧電ブザー、圧電

スピーカー、圧電着火器等として利用することができる。

[0055]

上記機械的品質係数Qmが50未満の場合には、上記圧電磁器組成物を上記機械エネルギーと電気エネルギーの優れた変換効率を必要とする圧電素子に利用することができないおそれがある。

また、機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率がより一層優れたものを得るためには、上記機械的品質係数Qmは、50以上であることがより好ましい。 さらに好ましくは、60以上がよい。

[0056]

次に、上記圧電磁器組成物は、比誘電率が400以上であることが好ましい(請求項13)。

この場合には、400以上という高い比誘電率を活かして、上記圧電磁器組成物を静電容量の大きなコンデンサなどの誘電素子として利用することができる。

[0057]

上記比誘電率が400未満の場合には、静電容量が低下し、上記圧電磁器組成物をコンデンサ等の誘電素子等として利用することができないおそれがある。

また,上記比誘電率は,430以上であることが好ましい。さらに好ましくは ,600以上がよい。

[0058]

次に、上記圧電磁器組成物は、誘電損失が0.09以下であることが好ましい (請求項14)

この場合には、0.09以下という低い誘電損失を生かして、上記圧電磁器組成物をコンデンサ等の誘電素子、圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナーソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等として利用することができる。

[0059]

上記誘電損失が0.09を超える場合には、上記圧電磁器組成物を上記コンデンサ等誘電素子、圧電トランス素子、超音波モータ素子等として利用することが

できないおそれがある。そのため、より好ましくは、上記誘電損失は 0.035 以下がよい。更に好ましくは、 0.025以下がよい。

[0060]

次に、上記圧電磁器組成物は、キュリー温度Tcが200℃以上であることが 好ましい(請求項15)。

この場合には,200℃以上という高いキュリー温度Tcを活かして,上記圧電磁器組成物を,例えば自動車のエンジン付近等のように100℃を超える高温度の環境下にて利用することができる。

上記キュリー温度T c が 2 0 0 \mathbb{C} 未満の場合には,上記圧電磁器組成物を例えば自動車のエンジン付近のように高温の場所に用いると,その圧電 d 31 定数や電気機械結合係数K p 等の特性が低下するおそれがある。そのため,より好ましくは,上記キュリー温度T c は 2 5 0 \mathbb{C} 以上がよい。

[0061]

次に、上記圧電磁器組成物は、圧電 d_{31} 定数が30pm/V以上で、かつキュリー温度Tcが200 C以上であることが好ましい(請求項16)。

この場合には、温度100℃を超える高温度環境下において、上記圧電磁器組成物を感度の高いセンサ素子、超音波モータ素子、アクチュエータ素子、圧電トランス素子、圧電振動子等として利用することができる。

また,より感度の優れた圧電センサ特性又はより大きな圧電アクチュエータ特性を得るために,上記圧電 d_{31} 定数は40 p m/V以上であることが好ましい。 さらに好ましくは80 p m/V以上がよい。さらに一層好ましくは,上記圧電 d_{31} 定数は100 p m/V以上がよい。

また、上記キュリー温度Tcは250℃以上であることがより好ましい。

[0062]

次に、上記圧電磁器組成物は、圧電 \mathbf{g}_{31} 定数が $7 \times 10^{-3} \mathrm{V}\,\mathrm{m/N}$ 以上で、かつキュリー温度 $\mathrm{T}\,\mathrm{c}\,$ が $2\,\mathrm{O}\,\mathrm{O}\,\mathrm{C}$ 以上であることが好ましい(請求項 $1\,\mathrm{7}$)。

この場合には、温度100℃を超える高温度環境下において、上記圧電磁器組成物を昇圧比の優れた圧電トランス、超音波モータ素子、センサ素子等として利用することができる。

また,さらに昇圧比の優れたものを得るために,上記圧電 \mathbf{g}_{31} 定数は $\mathbf{8} \times \mathbf{1} \ \mathbf{0}$ $\mathbf{0}$ $\mathbf{0}$

また、上記キュリー温度Tcは250℃以上であることがより好ましい。

[0063]

次に、上記圧電磁器組成物は、電気機械結合係数Kpが0.3以上で、かつキュリー温度Tcが200℃以上であることが好ましい(請求項18)。

この場合には、温度100℃を超える高温度環境下において、上記圧電磁器組成物を機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率に優れた圧電アクチュエータ素子、圧電振動子、センサ素子、圧電トランス素子、超音波モータ素子等として利用することができる。

また、機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率がより一層優れたものを得るためには、上記電気機械結合係数 K p は 0 . 3 4 以上であることがより好ましい。さらに好ましくは、 0 . 4 以上がよい。

また、上記キュリー温度Tcは250℃以上であることがより好ましい。

[0064]

次に、上記圧電磁器組成物は、機械的品質係数Qmが50以上で、かつキュリー温度Tcが200℃以上であることが好ましい(請求項19)。

この場合には、温度100℃を超える高温度環境下において、上記圧電磁器組成物を、発熱が少なく機械エネルギーと電気エネルギーの変換効率に優れた圧電素子、例えば圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサ、ヨーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナーソナー、圧電ブザー、圧電スピーカー、圧電着火器等として利用することができる。

また,上記キュリー温度Tcは250℃以上であることがより好ましい。

[0065]

次に、上記圧電磁器組成物は、誘電損失が 0.09以下で、かつキュリー温度 T c が 200℃以上であることが好ましい(請求項 20)。

この場合には、温度100℃を超える高温度環境下において、上記圧電磁器組成物をコンデンサ等の誘電素子、圧電トランス素子、超音波モータ素子、センサ

素子等として利用することができる。

また、上記誘電損失は 0. 035以下であることがより好ましい。更に好ましくは、 0. 025以下がよい。

また、上記キュリー温度Tcは250℃以上であることがより好ましい。

[0066]

次に、上記圧電磁器組成物は、圧電 d_{31} 定数が30pm/V以上で、かつ電気機械結合係数Kpが0. 3以上で、かつキュリー温度Tcが200C以上であることが好ましい(請求項21)。

この場合には、上記圧電磁器組成物を、温度100℃を超える高温度環境下に おいて使用することができ、感度及び機械エネルギーと電気エネルギーの変換効 率に優れたものとすることができる。

また、より感度の優れた圧電センサ特性、又はより大きな圧電アクチュエータ特性を得るために、上記圧電 d_{31} 定数は40 pm/V以上であることがより好ましい。また、上記電気機械結合係数Kpは、0.34以上であることがより好ましい。

[0067]

また、上記第2(請求項22)又は第3の発明(請求項23)において、上記 添加物としては、Ni、Fe、Mn、Cu、Znから選ばれる1種以上の金属元 素又はこれらの金属元素を含む化合物等がある。

上記添加物を添加した結果,その添加物に含まれる上記金属元素は添加元素として,上記焼成後に一般式 $\{L_{i_x}(K_{1-y}N_{a_y})_{1-x}\}$ $(N_{b_{1-z-w}}T_{a_z}S_{b_w})$ O_3 で表される化合物の L_i , K, N_a , N_b , T_a , R_a , R_a R_a

[0068]

また、上記第3の発明(請求項23)において、上記リチウムを含有する化合物としては、例えば Li_2CO_3 、 Li_2O 、 $LiNO_3$ 、LiOH等がある。また、上記ナトリウムを含有する化合物としては、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、Na

NO₃等がある。

[0069]

また、上記カリウムを含有する化合物としては、 K_2CO_3 、 KNO_3 、 KNO_3 、 KNO_3 、 KNO_3 、 KNO_3 、 $KTaO_3$ 等がある。また、上記ニオブを含有する化合物としては、例えば Nb_2O_5 、 Nb_2O_3 、 NbO_2 等がある。また、上記タンタルを含有する化合物 としては、 Ta_2O_5 等がある。また、上記アンチモンを含有する化合物としては、Mえば Sb_2O_5 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 等がある。

[0070]

次に、上記Liを含有する化合物はLi $_2$ СО $_3$ 、上記Naを含有する化合物はNa $_2$ СО $_3$ 、上記Kを含有する化合物はK $_2$ СО $_3$ 、上記Nbを含有する化合物はNb $_2$ О $_5$ 、上記Taを含有する化合物はTa $_2$ О $_5$ 、上記Sbを含有する化合物はSb $_2$ О $_5$ 又はSb $_2$ О $_3$ 、上記添加物は、NiO、F $_2$ О $_3$ 、Mn $_2$ О $_5$ 、С $_2$ О $_4$ 、及びZnOから選ばれるいずれか1種以上であることが好ましい(請求項24)。

この場合には、上記圧電磁器組成物を容易に作製することができる。

[0071]

次に、上記第4(請求項25)又は上記第5の発明(請求項26)において、 上記圧電素子としては、例えば圧電アクチュエータ、圧電フィルター、圧電振動 子、圧電トランス、圧電超音波モータ、圧電ジャイロセンサ、ノックセンサ、ヨ ーレートセンサ、エアバッグセンサ、バックソナー、コーナーソナー、圧電ブザ ー、圧電スピーカー、圧電着火器等がある。

[0072]

次に,上記第6(請求項27)又は上記第7の発明(請求項28)において, 上記誘電素子としては,例えばコンデンサ,積層コンデンサ等がある。

[0073]

【実施例】

(実施例1)

次に、本発明の実施例にかかる圧電磁器組成物について説明する。

本例では、上記圧電磁器組成物を製造し、その特性を測定する。

[0074]

本例の圧電磁器組成物の製造方法は、Liを含有する化合物と、Naを含有する化合物と、Kを含有する化合物と、Nbを含有する化合物と、Taを含有する化合物と、Sbを含有する化合物とを、焼成後に一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_1-x\}$ $\{Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w\}O_3$ で表され、かつx、y、z、wがそれぞれ0 \leq x \leq 0.2、0 \leq y \leq 1、0<z \leq 0.4、0<w \leq 0.2の組成範囲にある化合物となるような化学量論比にて混合し、さらにNi、Fe、Mn、Cu、Znから選ばれるいずれか1種以上の金属元素を含む添加物を混合し、焼成する。

[0075]

以下,本例の圧電磁器組成物の製造方法につき,詳細に説明する。

まず,圧電磁器組成物の基本組成の原料として,純度 9 9 %以上の高純度の L i_2 CO₃,Na₂CO₃,K₂CO₃,Nb₂O₅,Ta₂O₅,Sb₂O₅,及び上記添加物としてのNiO,Fe₂O₃,Mn₂O₅,Cu₂O,ZnOを準備した。

[0076]

これらの原料のうち、Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、Nb₂O₅、Ta₂O₅、Sb₂O₅を焼成後に上記一般式(Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x})(Nb_{1-z-w}Ta₂Sb_w)O₃において、x、y、z、wがそれぞれx=0.04、y=0.5、z=0.1、w=0.04となるような化学量論比、即ち上記一般式が(Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96})(Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O₃となるような化学量論比にて配合し、さらに上記添加物としてのNiO、Fe₂O₃、Mn₂O₅、Cu₂O、又はZnOをそれぞれ配合して、5種類の配合物を得た。

[0077]

上記添加物の配合量については,上記化学量論比にて配合して得られると予想される化合物 $\{L_{0.04}(K_{0.5}N_{0.5})_{0.96}\}$ $(N_{0.86}T_{0.1}S_{0.04})$ O_31 molに対して,上記添加物としてのNiO,Fe₂O₃,Mn₂O₅,Cu₂O,又はZnOをそれぞれO.Olmol,O.OO5 mol,O.OO5 mol,O.OO5 mol, O.OO5 mol,O.OO5 mol,O.OO05 mol,O.OO5 mol,OO05 mol,OO0

そして、上記の各配合物をそれぞれボールミルによりアセトン中で24時間混合して混合物を作製した。

[0078]

次に、各混合物をそれぞれ750℃にて5時間仮焼し、続いてこの仮焼後の各混合物をそれぞれボールミルにて24時間粉砕した。続いて、バインダーとしてポリビニールブチラールを添加し、造粒した。

造粒後の各粉体を圧力2 to n/c m 2 にて,直径13 mm,厚さ2 mmの円盤状に加圧成形し,得られる成形体を温度 $1000\sim1300$ \mathbb{C} にて 1 時間焼成し,焼成体を作製した。なお,このときの具体的な焼成温度は,上記の1000 $\mathbb{C}\sim1300$ \mathbb{C} という温度範囲のうち,1 時間の焼成によって最大密度の焼成体が得られる温度を選定した。そしてこのとき,上記焼成体は,すべて相対密度9 8%以上に緻密化されていた。

[0079]

次に、各焼成体の両面を平行研磨し、円形研磨した後、この円盤試料の両面にスパッタ法により金電極を設けた。そして、100℃のシリコーンオイル中にて1~5kV/mmの直流電圧を10分間電極間に印加し、厚み方向に分極を施して圧電磁器組成物とした。

このようにして,5種類の圧電磁器組成物(試料E1~E5)を作製した。各 試料における原料及び添加物の配合比を表1に示す。

[0080]

なお、本例の製造方法と異なる方法として、上記 $\{L_{0.04}(K_{0.5}N_{0.5}N_{0.5})\}$ $\{N_{0.86}T_{0.1}S_{0.04}\}$ $\{O_{0.86}T_{0.1}S_{0.04}\}$ $\{O_{0.86}T_{0.1}S_{0.04}\}$ $\{O_{0.86}T_{0.1}S_{0.04}\}$ $\{O_{0.86}T_{0.1}S_{0.04}\}$ $\{O_{0.86}T_{0.1}S_{0.04}\}$ $\{O_{0.86}T_{0.04}\}$ $\{O_{0.86}T$

粒,整形,焼成を行っても,上記試料E1~E5と同様の圧電磁器組成物を作製することができる。

[0081]

[0082]

また、本例では、上記圧電磁器組成物の優れた特性を明らかにするため、以下のようにして比較品(試料C1及び試料C2)を作製した。

まず、比較品の原料として、純度 9 9 %以上の高純度の L i_2 C O $_3$ 、 N a_2 C O $_3$ 、 K $_2$ C O $_3$ 、 N b_2 O $_5$ 、 T a_2 O $_5$ 、 及び S b_2 O $_5$ を準備した。

これらの原料うち K_2CO_3 , Na_2CO_3 , 及び Nb_2O_5 を,焼成後に上記一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}$ $(Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O_3$ において,x=z=w=0及びy=0. 5となるような化学量論比,即ち上記一般式が($K_{0.5}Na_0$.5) NbO_3 となるような化学量論比にて,配合し,ボールミルによりアセトン中で24時間混合して混合物を得た。

この混合物を上記試料E1~E5と同様にして、仮焼、造粒、成形、焼成し、分極を施して、比較品としての圧電磁器組成物(試料C1)を作製した。

試料C1は、($K_{0.5}$ Na $_{0.5}$)NbO $_3$ を含有してなる圧電磁器組成物である

[0083]

次に,以下のようにして試料 C 2 を作製する。

まず、上記にて準備した原料のLi₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、Nb₂O₅、 Ta_2O_5 、及びSb₂O₅を、焼成後に上記一般式 $\{Li_x(K_{1-y}Na_y)_{1-x}\}$ (Nb_{1-z-w}Ta_zSb_w)O₃において、x=0.04、y=0.5、z=0.1、及びw=0.04となるような化学量論比、即ち上記一般式が $\{Li_{0.04}(K_{0.5}Na_{0.5})_{0.96}\}$ (Nb_{0.86}Ta_{0.1}Sb_{0.04})O₃で表される化合物となるような化学量論比にて、混合し、ボールミルによりアセトン中で24時間混合して混合物を得た。

この混合物を上記試料E1~E5と同様にして、仮焼、造粒、成形、焼成し、分極を施して、比較品としての圧電磁器組成物(試料C2)を作製した。

試料C 2 は,上記試料E 1 ~E 5 と同様に化合物 {L i $_{0.04}$ (K $_{0.5}$ N a $_{0.5}$) $_{0.96}$ } (N b $_{0.86}$ T a $_{0.1}$ S b $_{0.04}$) O 3 を主成分として含有するが,その一方で上記添加元素を含有してない圧電磁器組成物である。

上記試料C1及び試料C2の組成比を表1に示す。

[0084]

【表1】

(表 1)

試料 No.	試料の組成比				添加物		添加元素	
	х	у	Z	w	組成	添加量 (mol)	種類	含有量 (mol)
E 1	0. 04	0. 5	0. 1	0. 04	Fe ₂ O ₃	0. 005	Fе	0. 01
E 2	0. 04	0.5	0. 1	0. 04	NiO	0. 01	Ni	0. 01
E 3	0. 04	0. 5	0. 1	0. 04	$M n_2 O_5$	0. 005	Мn	0. 01
E 4	0. 04	0. 5	0. 1	0.04	ZnO	0. 01	Zn	0. 01
E 5	0. 04	0. 5	0. 1	-0. 04	C u ₂ O	0. 005	Cu	0. 01
C 1	0	0. 5	0	. 0	_	. 0	-	0
C 2	0. 04	0. 5	0. 1	0. 04		0	_	. 0

[0085]

次に、上記試料 $E1\sim E5$ 、試料C1及び試料C2について、圧電 d_{31} 定数、

電気機械結合係数 K p , 圧電 g $_{31}$ 定数,機械的品質係数 Q m ,比誘電率 ϵ $_{33T}$ / ϵ $_{0}$,誘電損失 t a n δ ,及びキュリー温度 T c をそれぞれ測定した。

[0086]

上記圧電 d_{31} 定数,圧電 g_{31} 定数,電気機械結合係数 K p ,及び機械的品質係数 Q m i m

また、上記誘電損失 t a n δ 及び比誘電率 ϵ $_{33T}/\epsilon$ $_0$ は、上記と同様のインピーダンスアナライザーを用いて、測定周波数 1 k H $_z$ にて測定した。

また,キュリー温度Tcは,比誘電率 $\epsilon_{33T} / \epsilon_0$ が最も高いときの温度をもってキュリー温度Tcとした。

その結果を表2に示す。

[0087]

【表2】

(表2)

試料 No.	試料の特性									
	d ₃₁ (pm/V)	Кр	g_{31} (×10 ⁻³ Vm/N)	Qm	ε _{33T} /ε ₀	tanδ	T c (℃)			
E 1	100. 5	0. 484	8. 06	56. 4	1408. 1	0. 022	299			
E 2	98. 6	0. 496	8. 63	94. 6	1290. 4	0.018	312			
E 3	86. 5	0. 424	6. 99	67. 5	1398. 3	0. 019	311			
E 4	79. 3	0. 429	7. 61	56. 7	1176. 7	0. 020	311			
E 5	72. 7	0.419	7. 82	136. 5	1049. 3	0. 007	301			
C 1	37. 6	0. 334	9. 9	100.6	429	0. 036	415			
C 2	96. 1	0. 452	7. 81	48. 4	1389.3	0. 026	308			

[0088]

 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$,誘電損失 t a n δ , キュリー温度 T c において,同程度以上の優れた特性を有していた。

[0089]

また,表2より知られるごとく,上記試料E1~E5は,70 p m/V以上という高い圧電d31定数を維持しつつ,さらに50以上という高い機械的品質係数Qmを有しており,圧電d31定数と機械的品質係数Qmとの双方に優れるものであった。そのため,試料E1~試料E5は,高性能な圧電素子として利用することができる。

[0090]

ここで,圧電 d $_{31}$ 定数に注目すると,表 $_{2}$ より知られるごとく,試料 $_{1}$ $_{2}$ $_{31}$ 定数が, $_{1}$ $_{2}$ $_{31}$ $_$

[0091]

電荷検出型回路或いは電流検出型回路を用いた場合には,一般に上記圧電 d 31 定数は,加速度センサ,加重センサ,衝撃センサ及びノックセンサ等の圧電型センサの出力電圧に比例する。その点からみると,圧電 d 31 定数が高い圧電磁器組成物ほど電荷センサ出力の大きなセンサ素子を作ることができる。そして,比較品としての試料C1と同等以上の特性を有するセンサ素子を作製するには,少なくとも30pm/V以上の圧電 d 31 定数を有することが好ましいといえる。さらに信号雑音比(SN比)及び出力電圧を高めて高感度なセンサ素子を作製するためには,上記圧電 d 31 定数は80pm/V以上のものがよい。さらに好ましくは100pm/V以上のものがよい。

[0092]

また、アクチュエータとして使用する場合には、一般に上記圧電 d 31定数は圧電アクチュエータの発生歪或いは変位量に比例する。その点からみると、圧電 d 31定数が高い圧電磁器組成物ほど発生歪或いは変位量の大きなアクチュエータ素子を作ることができる。そして比較品と同等以上の特性を有するアクチュエータ素子を作製するには、少なくとも30pm/V以上の圧電 d 31定数を有することが好ましいといえる。より好ましくは40pm/V以上がよい。さらに変位量の大きなアクチュエータを作製するためには、上記圧電 d 31定数は80pm/V以

上のものがよい。さらに好ましくは100pm/V以上のものがよい。

[0093]

また、電気機械結合係数Kpに注目すると、表2より知られるごとく、試料E2の電気機械結合係数Kpが、0.496というもっとも高い値を示した。

[0094]

一般に、上記電気機械結合係数 K p は、圧電トランス素子、超音波モータ素子、アクチュエータ素子、又は超音波振動子等の電気機械エネルギー変換効率に比例する。その点からみると、電気機械結合係数 K p が高い圧電磁器組成物ほど電気機械エネルギー変換効率の高い圧電トランス素子、超音波モータ素子、アクチュエータ素子、又は超音波振動子を作ることができる。そして、比較品である試料 C 1 と同等以上の特性を有する圧電トランス素子、超音波モータ素子、アクチュエータ素子、又は超音波振動子を作製するには、少なくとも 0.3以上の電気機械結合係数 K p を有することが好ましいといえる。より好ましくは 0.3 4 以上がよい。さらに好ましくは、0.4 5以上がよい。また、さらに一層好ましくは 0.4 5以上がよい。

[0095]

また、機械的品質係数Qmに注目すると、表2より知られるごとく、試料E5の機械的品質係数Qmが、136.5というもっとも高い値を示した。

[0096]

また、キュリー温度Tcに注目すると、上記試料E1~E5のキュリー温度Tcは、すべて200℃以上という高い値をとっている。そのため、本例の圧電磁器組成物(試料E1~E5)は、例えば自動車のエンジン付近等の高温度部においても長時間安定に使用することができるノックセンサ等の高温用のセンサ部品、アクチュエータ部品、超音波モータ部品等として利用することができる。

また、上記高温用のセンサ部品、アクチュエータ部品、超音波モータ部品等としてさらに長時間安定に使用するためには、上記キュリー温度Tcは、200℃以上であることが好ましい。さらに好ましくは、250℃以上のものがよい。

[0097]

また、圧電g₃₁定数に注目すると、表2より知られるごとく、試料E2の圧電

 g_{31} 定数は,8. $63 \times 10^{-3} V m / N$ というもっとも高い値を示した。

[0098]

圧電 g_{31} 定数は,上記圧電 d_{31} 定数と同様に,圧電型センサ,圧電トランス素子,超音波モータ素子等の出力電圧に比例する。そのため,圧電 g_{31} 定数が高い圧電磁器組成物ほど電圧センサ出力の大きなセンサを作ることができる。そして,比較品と同等以上の特性を有するセンサを作製するには,少なくとも 7×10^{-3} Vm/N以上の圧電 g_{31} 定数を有することが好ましいといえる。さらに好ましくは, 8×10^{-3} Vm/N以上のものがよい。

[0099]

また、比誘電率 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ に注目すると、試料 E $1\sim E$ 5 の比誘電率 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0$ は、1 0 0 0 以上という非常に高い値をとっている。

[0100]

上記比誘電率 $\varepsilon_{33T}/\varepsilon_0$ は,一般に積層コンデンサ部品等のコンデンサの静電容量に比例する。その点からみると,上記比誘電率が高い圧電磁器組成物ほど静電容量の大きなコンデンサを作ることができる。コンデンサを作製するためには,少なくとも400以上の比誘電率を有することが好ましいといえる。また,より好ましくは,430以上のものがよい。さらに好ましくは,600以上のものがよい。

[0101]

また,誘電損失t a n δ に注目すると,試料E 1 \sim E 5 の誘電損失t a n δ は, 0 . 0 2 2 以下という非常に低い値をとっている。

[0102]

上記誘電損失は、コンデンサ部品等のコンデンサ、圧電超音波モータ、圧電アクチュエータ、圧電トランス等の部品に交流電圧を印加した際に、該部品が損失する熱エネルギーに比例する。その点からみると、上記誘電損失が小さい圧電磁器組成物ほどエネルギー損失の少ないコンデンサ及び発熱の少ない圧電超音波モータ、圧電アクチュエータ、圧電トランスを作製することができる。そして、エネルギー損失の少ない上記部品を作製するためには、0.09以下の誘電損失を有することが好ましい。より好ましくは、0.035以下のものがよい。さらに

好ましくは0.025以下がよい。

[0103]

以上のごとく、本例の圧電磁器組成物(試料E1~試料E5)は、組成中に鉛を含有せず、上記のように優れた圧電特性及び誘電特性を有している。そのため、環境に対して安全で、かつ高性能な圧電素子及び誘電素子に利用することができる。

また,本例の圧電磁器組成物は,上記のように,機械的品質係数Qmに特に優れている。そのため,上記圧電磁器組成物は,発熱の少ない圧電アクチュエータ,超音波モータ,圧電トランス,圧電振動子部品等に特に適するものとなる。

[0104]

(実施例2)

本例は,上記添加物の含有量の臨界域を決定するために,上記一般式 $\{L_i_x (K_{1-y}N_a_y)_{1-x}\}$ $\{N_{1-z-w}T_a_zS_b_w\}$ O_3 で表される化合物に,上記添加物としての N_iO を,その量を変化させて含有させた例である。

[0105]

まず、圧電磁器組成物の原料として、純度99%以上の高純度の Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_5 、及び上記添加物としてのNiOを準備した。

これらの原料のうち、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2 O_5 、 Sb_2O_5 を焼成後に上記一般式 $\{\text{Li}_x\,(\text{K}_{1-y}\text{Na}_y)_{1-x}\}$ $\{\text{Nb}_{1-z-w}\text{Ta}_z, \text{Sb}_w\}$ O_3 において、x、y, z, wがそれぞれx=0.04, y=0.5 , z=0.1, w=0.04となるような化学量論比にて配合し、さらに上記添加物としてのNiOを、その添加量を変えて配合し5種類の配合物を得た。

[0106]

NiOの配合量については,上記化学量論比にて配合して得られると予想される化合物 $\{\text{Li}_{0.04}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.96}\}$ $(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.1}\text{Sb}_{0.04})$ O_3^1 molに対して,上記添加物としてのNiOを0.001mol \sim 0.08mol 配合した。このとき,添加元素のNiの量も0.001 \sim 0.08mol となる。

そして、上記の各配合物をそれぞれボールミルによりアセトン中で24時間混合して混合物を作製した。

[0107]

次に、実施例1の試料E1~試料E5と同様にして、各混合物を仮焼、造粒、成形、焼成し、分極を施して、5種類の圧電磁器組成物を作製し、これらを試料X1~試料X5とした。各試料における原料及び添加物の配合比を表3に示す。

[0108]

[0109]

また,本例では,NiOの配合による効果を明らかにするため,上記添加物としてのNiOを含有しない試料を準備した。

具体的には,まず純度99%以上の高純度の Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 ,及び Sb_2O_5 を準備し,これらの原料を,焼成後に $Li_{0.04}$ ($K_{0.5}$ $Na_{0.5}$) 0.96) ($Nb_{0.86}$ $Ta_{0.1}$ $Sb_{0.04}$) O_3 で表される化合物となるような化学量論比にて,混合し,ボールミルによりアセトン中で24時間混合して混合物を得た。続いて,この混合物を実施例1の試料E1~試料E5と同様にして,仮焼,造粒,成形,焼成し,分極を施して,圧電磁器組成物(試料 Y 1) を作製した。試料 Y 1 の組成比を表 3 に示す。

[01.10]

【表3】

(表3)

試料 No.	試料の組成比				添加物		添加元素	
	х	у	z	w	組成	添加量 (mol)	種類	含有量 (mol)
X 1	0. 04	0. 5	0. 1	0. 04	NiO	0. 001	Νi	0. 001
X 2	0. 04	0. 5	0. 1	0. 04	NiO	0. 01	Ni	0. 01
х з	0. 04	0. 5	0.1	0. 04	NiO	0. 02	Ni	0. 02
X 4	0. 04	0.5	0. 1	0.04	NiO	0. 04	Νi	0.04
X 5	0.04	0.∙5	0.1	0. 04	NiO	0. 08	Νi	0.08
Y 1	0. 04	0. 5	0. 1	0. 04	_	0	_	0

[0111]

次に,上記試料 $X1\sim X5$ 及び試料Y1についで,圧電 d_{31} 定数,電気機械結合係数Kp,圧電 g_{31} 定数,機械的品質係数Qm,比誘電率 $\varepsilon_{33T}/\varepsilon_0$,誘電損失 t an δ ,及びキュリー温度Tc を,実施例1 と同様にしてそれぞれ測定した。その結果を表4に示す。なお,表4には,比較のため,上記実施例1にて作製した試料C1の結果も併記した。

[0112]

【表4】

(表4)

試料 No.	試料の特性									
	d ₃₁ (pm/V)	Кp	g_{31} (×10 ⁻³ Vm/N)	Qm	ε 33 T / ε 0	tanδ	T c (℃)			
X 1	97. 2	0. 487	7. 91	65. 2	1392. 3	0. 022	309			
X 2	98.8	0. 489	8. 42	79.8	1266. 5	0. 021	312			
Х 3	100.5	0. 489	8. 11	75. 3	1399. 5	0. 019	319			
X 4	97. 6	0. 472	7. 73	78. 4	1411.5	0. 020	322			
X 5	94. 7	0. 462	7. 65	93. 3	1398. 5	0. 019	325			
C 1	37. 6	0. 334	9. 9	100.6	429	0. 036	415			
Y 1	96. 1	0. 452	7. 81	48. 4	1389. 3	0. 026	308			

[0113]

表4より知られるごとく,試料 $X1\sim X5$ は,いずれも,試料C1及び試料Y1と同等以上の優れた圧電 d_{31} 定数,電気機械結合係数Kp,圧電 g_{31} 定数,機械的品質係数Qm,比誘電率 $\varepsilon_{33T}/\varepsilon_0$,誘電損失 t an δ ,キュリー温度T cを有していた。特に,機械的品質係数Qmは,試料 $X1\sim X5$ のいずれにおいても,添加物としてのNiOを含有していない試料Y1と比べて大きく向上していた。

そして表3及び表4より知られるごとく、添加物としてのNiOの添加量が、上記一般式で表される化合物1molに対して、添加元素Niの含有量で、O.Olmol~O.O8molであるとき、上記圧電磁器組成物は、各種圧電特性及び誘電特性に優れることがわかる。なお、表中には示していないが、他の金属元素についても本例と同様の結果が得られた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 鉛を含まず、高い圧電特性及び誘電特性を有し、特に圧電 d₃₁定数と機械的品質係数Qmとの双方が優れた圧電磁器組成物及びその製造方法、並びに該圧電磁器組成物を利用した圧電素子及び誘電素子を提供すること。

【解決手段】 一般式 $\{L_{1x}(K_{1-y}N_{3y})_{1-x}\}$ $(N_{1-z-w}T_{3z}S_{bw})O_{3}$ で表され,かつx, y, z, wがそれぞれ $0 \le x \le 0$. 2, $0 \le y \le 1$, $0 < z \le 0$. 4, $0 < w \le 0$. 2 の組成範囲にある化合物を主成分とする圧電磁器組成物である。該圧電磁器組成物は, N_{1} , F_{e} , M_{n} , C_{u} , Z_{n} から選ばれるいずれか1種以上の金属元素を添加元素として含有してなる。そして上記添加元素の含有量の合計は,上記一般式で表される化合物1mo1に対して,0. 001 mo1~0. 08mo1である。

【選択図】 なし

出願人履歷情報

識別番号

[000004260]

1. 変更年月日

1996年10月 8日

[変更理由]

名称変更

住 所

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

氏 名

株式会社デンソー

出願人履歴情報

識別番号

[000003609]

1. 変更年月日

1990年 9月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所.

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

氏 名

株式会社豊田中央研究所